

明 細 書

電気二重層キャパシタ用電極の製造方法

5 技術分野

本発明は電気二重層キャパシタ用電極の製造方法に関する。

背景技術

分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。また、燃料電池搭載車両用電源等の大容量を必要とされる用途への適用が注目されている。

電気二重層キャパシタ用の電極は、活物質としての炭素材料と、結着剤と、必要に応じ加えられる導電性付与剤とを含む電極形成用組成物を成形して電極層とし、該電極層が集電体である金属箔または金属メッシュ等と積層された構造を有する。

15 電極層の成形法として、加圧成形法が知られている。例えば、特開昭63-107011号公報、特開平2-235320号公報には、炭素微粉末と、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの含フッ素重合体からなる結着剤と、液状潤滑剤とを含む電極形成用組成物を加圧成形して電極層を成形する方法が提案されている。また、特開平9-306798号公報には、活性炭と結着剤としてのPTFEとの混練物を金属製集電極と一体化して加圧成形して電極を作成する方法も提案されている。

しかしながら、PTFEを結着剤として用いる場合には、電極形成用組成物を予備混練して、PTFEを繊維状にする必要があり、また予備混練の際に添加する混練助剤を除去する必要があるなど、工程が煩雑になるという問題があった。また、PTFEを予備混練する際に、繊維化された部分と繊維化されていない部分とが生じるため、25 電極層を薄膜状に成形する場合に表面が凹凸になりやすく、電極強度が不足したり、得られる電気二重層キャパシタの性能が十分に良好でない場合があった。

PTFE以外の結着剤を用いる方法として、特定の粒子径の活性炭と特定の粒子径のプラスチック粉末とを、該プラスチックの融点付近の温度で板状に成形し、電極層とする方法も提案されている（特開平4-22062号公報）。また、活性炭、導電

性物質、および熱可塑性樹脂またはBステージ熱硬化性樹脂からなるバインダー粉末を粉体混合して得られた混合粉末を加圧成形して電極を作成する方法も提案されている（特開昭63-151010号公報）。しかし、これらの方法では得られる電極が柔軟性に欠けるため、電極を捲回して容器に収納する際に、電極層がひび割れたり、
5 集電体から脱落したりする場合があった。また、得られる電気二重層キャパシタの性能も十分ではなかった。

また、特開昭62-16506号公報には、エラストマーを結着剤に用いる方法として、ラテックスと活性炭を混合して脱水し、得られた凝集物を粉碎造粒して加圧成形する方法が提案されている。さらに、特開平8-250380号公報には、スチレン
10 ブタジエンゴムまたはアクリロニトリルブタジエンゴムのキシレン溶液と活性炭を混合、乾燥して得られた混合物を加圧成形する方法も提案されている。しかし、これらの文献に記載の方法ではやはり工程が煩雑であり、また得られる電気二重層キャパシタの性能も十分ではなかった。

15 発明の開示

上記のような従来技術の問題点に鑑み、本発明の目的は、容量が大きい電気二重層キャパシタを与える電極を、簡略化された工程で生産性よく製造する方法を提供することである。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、ラテックスと活性炭とを混合する方法ではラテックス中の乳化剤等により活性炭の細孔が埋まるため、また、プラスチック粉末を結着剤に用いる方法や、スチレンブタジエン
20 ゴムまたはアクリロニトリルブタジエンゴムのキシレン溶液と活性炭とを混合する方法では、結着剤が活性炭の表面を覆うので、それぞれ得られる電気二重層キャパシタの容量が低下する場合があることを見出した。

さらに粒子状のエラストマーと炭素質材料とを粉体状で混合すること、これにより得られる粉末状混合物を乾式成形することで効率よく電気二重層キャパシタ用電極を成形できること、および該電極を用いてなる電気二重層キャパシタが高い静電容量を示すことを見出し、これらの知見に基づき本発明を完成するに至った。

本発明者らは、これらの知見に基づき以下に示す本発明を完成するに至った。

かくして第一の本発明によれば、粒子状エラストマーと、炭素質材料とを粉体状で混合して粉末状混合物を得る工程と、得られた粉末状混合物を乾式成形することにより電極層を形成する工程とを有する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法が提供される。

5 前記粒子状エラストマーは、架橋構造を有するものであることが好ましい。

前記炭素質材料は、活物質として活性炭を含むことが好ましい。

前記炭素質材料は、さらに導電性付与剤を含むことが好ましい。

前記電気二重層キャパシタ用電極の製造方法において、前記導電性付与剤をメカノケミカル処理により前記活物質表面に付着させる工程が含まれていることが好まし

10 い。

前記粉末状混合物は、流動層造粒法または流動層多機能型造粒法により得られるものであることが好ましい。

前記粉末状混合物の粒子径は、0.1～1000 μm であることが好ましい。

前記乾式成形は、加圧成形であることが好ましい。

15 前記加圧成形は、集電体を設置した成形型内で行われることが好ましい。

前記粉末状混合物100質量部当たり、前記粒子状エラストマーは0.1～50質量部、前記炭素質材料は50～99.9質量部含まれていることが好ましい。

第二の本発明によれば、前記製造方法により得られる電気二重層キャパシタ用電極が提供される。

20 第三の本発明によれば、前記電極を有する電気二重層キャパシタが提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の電気二重層キャパシタ用電極を構成する成分、製造方法について説明する。

25 (1) 電極を構成する成分

本発明の電気二重層キャパシタ用電極の電極層は、結着剤である粒子状エラストマーと、炭素質材料とを含有する。

<粒子状エラストマー>

本発明で、粒子状エラストマーは結着剤の役割を有する。これら粒子状エラストマ

一を結着剤として用い、炭素質材料と粉体状で混合することにより均一な分散が可能になる。本発明の粒子状エラストマーは、粉碎等により粒子状としたものでもよいが、化学的な架橋構造により粒子状とした重合体であることが好ましい。架橋構造を有する重合体を用いることで、安定に粒子形状を保持することができる。具体的には、共役ジエンや多官能エチレン性不飽和単量体を、単独重合または共重合させることで架橋構造を有する重合体とすることができる。共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン等が挙げられ、多官能エチレン性不飽和単量体としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；等が挙げられる。

また、これら共役ジエンや多官能エチレン性不飽和単量体は、単官能のラジカル共重合性単量体と共重合していてもよい。単官能のラジカル共重合性単量体の例としては、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシルなどのメタクリル酸エステル；スチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；等が挙げられる。

本発明において粒子状エラストマーとして好ましく用いられる重合体としては、例えば、多官能エチレン性不飽和単量体とアクリル酸エステルとを用いた共重合体が挙げられ、具体的にはアクリル酸 2-エチルヘキシル・メタクリル酸・アクリロニトリル・エチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸 2-エチルヘキシル・メタクリル酸・メタクリロニトリル・ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル・アクリロニトリル・ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル・アクリル酸・トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体などが挙げられる。また、ポリブタジエン、ポリイソプレン、カルボキシ変性されていてもよいスチレン・ブタジエン系共重合体なども好ましく用いることができる。これら架橋構造を有する粒子状エラストマーを結着剤として用いると、活性炭の表面や細孔が結着剤で覆われる割合が少なくなり、内部抵抗の上昇や静電容量の低下を抑制することができるので好ましい。

粒子状エラストマーの粒子径は、通常 $0.0001 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。粒子径がこの範囲であると、炭素質材料との混合時の取り扱いが容易で、かつ少量で結着性に優れる。ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を
5 測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

粒子状エラストマーのガラス転移温度 (T_g) は、通常 $-60 \sim 20^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ である。 T_g が高すぎると結着力が低下し、低すぎると粒子状エラストマーが活物質表面を覆って内部抵抗が増加する場合がある。

本発明において、粒子状エラストマーの使用量は、容量が大きい電気二重層キャパ
10 シタを与える電極を得る点から、粉末状混合物100質量部当たり、通常 $0.1 \sim 50$ 質量部、好ましくは $1 \sim 20$ 質量部、より好ましくは $2 \sim 10$ 質量部である。

<炭素質材料>

本発明で用いる炭素質材料は、炭素質物質からなる「活物質」を含み、必要に応じ
15 て「導電性付与剤」を含む。

本発明に用いられる活物質としては、活性炭、ポリアセン、グラファイト等が挙げられ、比表面積が通常 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $500 \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1000 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ である粉末が用いられる。さらに、特開平1
1-317333号公報や特開2002-25867号公報などに記載される、黒鉛
20 類似の微結晶炭素を有しその微結晶炭素の層間距離が拡大された非多孔性炭素も活物質として用いることができる。活物質は好ましくは活性炭であり、具体的には、フェノール系、レーヨン系、ピッチ系、またはヤシガラ系等の活性炭を使用することができる。活物質の粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であると、電気二重層キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、静電容量も高くできるので好
25 ましい。

導電性付与剤として用いられる炭素質物質は、ファーネスブラック、アセチレンブラック、およびケチエンブラックなどのカーボンブラックが挙げられ、上記活物質と混合して使用する。導電性付与剤の好ましい粒子径は $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。導電性付与剤を併用することにより、前記活物質同士の電氣的接触が一段と向上し、得

られる電気二重層キャパシタの内部抵抗が低くなり、かつ静電容量を高くすることができる。

導電性付与剤は、活物質の表面に付着させて用いると、各々が均一に分散することができるため好ましい。導電性付与剤を活物質の表面に付着させる方法としては、例えば、活物質と導電性付与剤とを、圧縮力、せん断力などの機械的外力を加えつつ混合するメカノケミカル処理がある。メカノケミカル処理を行う装置としては、メカノミル、ハイブリダイザー、メカノフュージョン等を使用することができる。

本発明において、炭素質材料（活物質および導電性付与剤）の使用量は、容量が大きい電気二重層キャパシタを与える電極を得る点から、粉末状混合物100質量部あたり、通常50～99.9質量部、好ましくは70～98質量部、より好ましくは80～96質量部である。活物質と導電性付与剤の配合比率は、活物質100質量部に対し、導電性付与剤が0.1～20質量部、好ましくは2～10質量部である。

(2) 電極の製造方法

15 <粉末状混合物の作成>

本発明の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法では、まず、上記の粒子状エラストマーと、炭素質材料とを粉体状で混合することによって、粉末状混合物を得る。

本発明において、「粉体状で混合」とは、粒子状エラストマーおよび炭素質材料がそれぞれ粒子形状を維持した状態で混合することをいい、粒子形状を維持できる限り20 において水や溶剤等を含んでいてもよい。混合時の固形分濃度は通常50質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。固形分濃度がこの範囲であると、粒子状エラストマーおよび炭素質材料の凝集等がなく、粒子形状を維持できる。得られた粉末状混合物が水や溶剤等を含んでいる場合は、必要に応じて乾燥して乾式成形に供される。

25 混合に使用する混合機は、上記の粒子状エラストマーと、炭素質材料とを粉体状で混合できるものであれば特に限定されない。具体的には、ヘンシェルミキサー、オムニミキサー等が好ましく用いられる。混合時間は、通常数秒～1時間程度、好ましくは1～5分である。混合温度も特に限定されないが、通常は室温でよい。

また、転動層造粒法、攪拌型造粒法、流動層造粒法および流動層多機能型造粒法な

どの造粒法により粉末状混合物を得てもよい。

転動層造粒法、攪拌型造粒法、流動層造粒法および流動層多機能型造粒法は、強制的に流動させた炭素質材料に粒子状エラストマーを散布し造粒を行う方法である。それぞれの方法では、炭素質材料を流動させる方法が異なり、転動層造粒法では、回転ドラムまたは回転皿形などの回転容器内部で炭素質材料および必要に応じてその他の成分を転動させる。攪拌型造粒法では、ヘンシェルミキサー等の混合機を用い、容器内に設けられた攪拌翼などで強制的に炭素質材料の粉体に流動運動を与える。流動層造粒法は、下から吹き上げる気流中に炭素質材料の粉体を浮遊懸濁させた状態に保つ方法で、流動層多機能型造粒法は、流動層造粒法に転動、攪拌作用を併用させる方法である。炭素質材料を含む流動層の温度は、通常室温～100℃であり、粒子状エラストマーは通常50～250℃で散布される。上記の造粒法の中でも、小粒径の粉末状混合物を得やすく、粒子径の制御も容易なので、流動層造粒法および流動層多機能型造粒法が好ましい。

混合に用いる粒子状エラストマーは、乾燥したエラストマー粒子を用いてもよいが、炭素質材料を混合機に仕込み、水に分散させたラテックス状の粒子状エラストマーを噴霧添加することが好ましい。噴霧添加することで、水、および粒子状エラストマーは炭素質材料に均一に吸着され、炭素質材料と粒子状エラストマーは粉体状に保たれる。

得られる粉末状混合物の粒子径は、通常0.1～1000 μm 、好ましくは1～500 μm 、より好ましくは5～100 μm である。ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ粉末状混合物の粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。粒子径がこの範囲であると、表面が平滑で密度が均一な電極を得ることができる。

<電極層の作成>

上記得られた粉末状混合物は、乾式成形されることにより電極層となる。本発明の乾式成形とは、塗装やスプレーなどのいわゆる「湿式成形」に対する概念である。このような方法としては、例えば、加圧成形法、粉体成形法、ロール圧延法、押出し成形法などが挙げられ、中でも加圧成形法が好ましい。乾式成形においては、粉末状混合物が水や溶剤等を含んだ状態で用いてもよく、また、水や溶剤を成形助剤としてさ

らに添加してもよいが、成形時の固形分濃度は通常50質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。これらの水や溶剤は、電極層の成形時または成形後に、加熱、減圧等により除去することができる。

加圧成形は、上記粉末状混合物を枚葉型プレス機、ロール式プレス機等により電極層の形状に形成する。加圧成形は、成形型を用い、型内で電極層を形成する方法が好ましい。この方法によれば、粉末状混合物の型内への供給、加圧成形、作成した電極層の取り出しといった一連の工程を自動化できるため、無人での連続生産が可能になる。また、成形型を変えるだけで、大きさや形状の異なる電極も製造でき、かつ小型の成形設備で製造可能であるので、多品種の電極の生産に好適である。加圧温度は、粒子状エラストマーのガラス転移温度、および粒子径等によって異なるが、室温から用いられる粒子状エラストマーの分解温度までの範囲で選択すればよい。好ましくはガラス転移点 T_g から、10～30℃高い温度である。圧力は、温度にもよるが、所望の電極密度とすることができれば特に限定されるものではない。

成形される電極層の厚みは、50～1000 μm 、電極層の密度は0.5 g/cm^3 以上であるのが好ましく、使用目的によって求められる内部抵抗との関係で決められる。内部抵抗が小さければ電極層の密度も厚みも大きくすることができ、その結果としてエネルギー密度を上げることができる。但し、電極層の密度は上げ過ぎると電解液の浸透性が悪化するため、0.6～0.9 g/cm^3 が好ましい。

<電極の作製>

上記成形された電極層を、集電体と積層することにより電極が得られる。集電体は、導電性材料からなるものであれば特に限定されないが、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼などの金属材料が好ましい。金属材料は、シート状（金属箔）、フィルム状、または網状のものを用いることができる。また、カーボン繊維織物、マット、導電ゴムシートおよびこれらの積層物も集電体として用いることができる。中でも金属箔が好ましく、アルミニウム箔が特に好ましい。金属箔の厚みは、5～100 μm であることが好ましく、特に好ましくは10～50 μm である。

集電体は、その表面に導電性接着剤の層を形成したものを用いてもよい。導電性接着剤は、少なくとも導電性付与剤と結着剤とを有するものであり、導電性付与剤と、結着剤と、必要に応じ添加される分散剤とを水または有機溶媒中で混練することによ

り製造することができる。得られた導電性接着剤を、集電体に塗布、乾燥して導電性接着剤の層が形成される。導電性接着剤は、電極層と集電体間との結着性を向上させるとともに内部抵抗の低下に寄与する。

- 導電性接着剤に用いられる導電性付与剤としては、前記電極成分の説明において例示した導電性付与剤のいずれをも用いることができる。また、結着剤としては、エラストマーを用いることができ、好ましくは前記の粒子状エラストマーである。また、分散剤としては、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸（塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン、各種変性デンプンなどを用いることができる。各成分の使用量は、導電性付与剤 100 質量部に対して結着剤が乾燥質量基準で 5～20 質量部、分散剤が乾燥質量基準で 1～5 質量部であることが好ましい。上記結着剤の使用量が少なすぎると電極層と集電体との接着が不十分になる場合がある。一方、結着剤の使用量が多すぎると導電性付与剤の分散が不十分になり、内部抵抗が大きくなる場合がある。また、上記分散剤の使用量が少なすぎても導電性付与剤の分散が不十分になる場合がある。一方、分散剤の使用量が多すぎると該導電性付与剤が分散剤によって被覆され、内部抵抗が大きくなる場合がある。

- 混練に用いる混練機としては、導電性付与剤の分散を均一にするとの観点からは、せん断力を加えることができるものが好ましく、具体的には、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどを用いることができる。

- 導電性接着剤の集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーズロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、乾燥した後に形成される導電層の厚さが通常 0.5～10 μm 、好ましくは 2～7 μm となるように調整される。

電極層と集電体とを積層して電極を得る方法は特に限定されない。例えば、加圧成形により成形した電極層に集電体の金属箔を張り合わせる方法や、金属を電極層に蒸着する方法が挙げられる。また、電極層の加圧成形を成形型内で行う場合は、集電体を設置した成形型内に前記粉末状混合物を供給し、加圧成形を行うと、電極層の形成

と同時に電極層と集電体とを積層することが可能であり、工程を簡略化することができるので好ましい。

- また、押出し成形やロール圧延により連続的にシート状の電極層を成形する場合は、集電体としてロール状の金属圧延箔コイルを用い、該ロールから連続的に金属箔を引き出して電極層と連続的に積層することができる。得られたシート状の電極はさらにプレス処理を行い電極密度を上げてよい。

(3) 電気二重層キャパシタ

- 本発明の電気二重層キャパシタは、上記の製造方法で得られる電極を有するものである。電気二重層キャパシタは、上記の電極と、電解液、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的には、例えば、セパレーターを介して電極を重ね合わせ、これをキャパシタ形状に巻く、折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口して製造できる。

- 本発明の電気二重層キャパシタの製造に用いられる電解液は、特に限定されないが、電解質を有機溶媒に溶解した非水電解液が好ましい。

電解質としては、従来より公知のものがいずれも使用でき、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレートおよびテトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートなどが挙げられる。

- これらの電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびブチレンカーボネートなどのカーボネート類；γ-ブチrolaktonなどのラクトン類；スルホラン類；アセトニトリルなどのニトリル類；が挙げられ、これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。中でも、カーボネート類が好ましい。電解液の濃度は通常0.5モル/L以上、好ましくは0.8モル/L以上である。

セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の微孔膜または不織布、および一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜など公知のものをを用いることができる。また、セパレーターに代えて固体

電解質あるいはゲル電解質を用いてもよい。

(実施例)

- 以下に、実施例、比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例において、「部」および「%」は特に断りのない限り質量基準である。また、本実施例中のポリマーおよび粉末状混合物の粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径であり、ポリマーのガラス転移温度 (T_g) は、示差走査型熱量計 (DSC) により、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温して測定した値である。

<電極層および電気二重層キャパシタの作製>

(実施例1)

(電極層の作成)

- 15 活性炭 (粒子径 $8\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $2000\ \text{m}^2/\text{g}$) 170部をヘンシェルミキサーで攪拌しながら、架橋構造を有するカルボキシ変性スチレン・ブタジエン共重合体粒子 ($T_g = 5^\circ\text{C}$ 、粒子径 $0.12\ \mu\text{m}$) の40%水分散体20部を10分間かけて噴霧添加した。次いでアセチレンブラック20部を10分間かけて添加、混合して粒子径 $163\ \mu\text{m}$ の粉末状混合物を得た。
- 20 得られた粉末状混合物を、 $4\ \text{cm} \times 6\ \text{cm}$ の金型内に4.5g供給し、プレス圧力 $10\ \text{MPa}$ のプレスで 80°C に加熱しながら加圧して、厚さ $300\ \mu\text{m}$ の電極層シートを得た。

(集電体の作製)

- アセチレンブラック100部、10%カルボキシメチルセルロース水溶液 (セロゲン7H; 第一工業製薬社製) 20部、カルボキシ変性スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス (BM-400B; 日本ゼオン社製、40%水分散体) 31.3部、軟水10.2部をニーダーにて混練した後、さらに軟水で希釈して、固形分濃度30%の導電性接着剤 (光散乱法で測定したアセチレンブラックの平均粒子径: $0.5\ \mu\text{m}$) を得た。この導電性接着剤を厚さ $30\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布、乾燥し、厚みが

5 μm の導電性接着剤層を有する集電体を得た。

(電極および電気二重層キャパシタの作製)

前記の集電体を4 cm×6 cmの矩形に切ったものを、導電性接着剤層を有する面が上になるようにして、4 cm×6 cmの金型底部に設置し、前記の粉末状混合物を
5 金型内に4.5 g供給し、80℃で加熱下、プレス圧力10 MPaのプレスで加圧成形して、電極層の厚さが300 μm である電極を得た。

上記により得られた電極2枚を用いて、電極層が内側になるように厚さ40 μm のセルロース繊維製セパレーターを挟み、さらに両側から厚さ2 mm、幅5 cm、高さ7 cmの2枚のガラス板で挟持し、素子とした。

10 上記素子を200℃で3時間減圧加熱することにより素子の不純分を除去した後、電解液を減圧下含浸させてポリプロピレン製の角型有底筒状容器に収容し、電気二重層キャパシタを作製した。電解液としてはプロピレンカーボネートに1.5 mol/Lの濃度でトリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレートが溶解した溶液を用いた。

15 (実施例2)

カルボキシ変性スチレン・ブタジエン共重合体粒子の40%水分散体に代えて、アクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸・アクリロニトリル・エチレングリコールジメタクリレート共重合体粒子の40%水分散体(粒子径:15 μm 、 T_g : -50℃)を用いた他は、実施例1と同様にして電極層、電極および電気二重層
20 タを作製した。

(実施例3)

活性炭170部をヘンシェルミキサーで攪拌しながら、アセチレンブラック20部を10分かけて添加、混合した。次いで、カルボキシ変性スチレン・ブタジエン共重合体粒子の40%水分散体20部を10分かけて噴霧添加、混合して粒子径144 μm
25 mの粉末状混合物を得た他は、実施例1と同様にして電極層、電極および電気二重層キャパシタを作製した。

(実施例4)

活性炭170部と、アセチレンブラック20部とをハイブリダイザー(奈良機械製作所製)に供給し、回転数100 rpmで、1分間かけてメカノケミカル処理を行っ

た。次いで、得られた混合物を流動層造粒機（ホソカワミクロン製アグロマスタ）に供給し、気流中でカルボキシ変性スチレン・ブタジエン共重合体粒子の40%水分散体20部を10分かけて噴霧添加し、混合して粒子径 $32\mu\text{m}$ の粉末状混合物を得た。他は、実施例1と同様にして電極層、電極および電気二重層キャパシタを作製した。

- 5 なお、実施例3および4において、活性炭、アセチレンブラックおよびカルボキシ変性スチレン・ブタジエン共重合体粒子の40%水分散体としては、実施例1で用いたものと同じものを用いた。

（比較例1）

- 10 実施例1で用いたものと同じ活性炭160部、カーボンブラック20部、PTFE粉末20部からなる混合物に、エタノールを104部加え混合した。この混合物を直方体状に予備成形し、押出し絞り比が40で断面が矩形のノズルを用いてペースト押出し成形を行った。得られた押出し物を用いて実施例1と同様に加圧成形し、 250°C で30分間乾燥してエタノールを除去して厚さ $300\mu\text{m}$ の電極層シートおよび電極層の厚み $300\mu\text{m}$ の電極を形成した。得られた電極を用いて、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

（比較例2）

- 20 実施例1で用いたものと同じ活性炭160部とカーボンブラック20部とを、溶液重合で製造した架橋構造を有さないスチレンブタジエンゴムのキシレン溶液中に混合分散させ、乾燥してキシレンを除去した後に実施例1と同様に加圧成形し、厚さ $300\mu\text{m}$ の電極層シートおよび電極層の厚み $300\mu\text{m}$ の電極を形成した。得られた電極を用いて、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

（比較例3）

- 25 実施例1で用いたものと同じカルボキシ変性スチレン・ブタジエン共重合体粒子の水分散体をさらに水で希釈し、ゴム粒子の濃度が1%の水分散体とした。このゴム粒子の水分散体800部に実施例1で用いたものと同じ活性炭170部とカーボンブラック20部を添加し、攪拌混合した。この混合液を乾燥して水分を除去し、得られた凝集物を粉砕、造粒して得られた粉末を実施例1と同様に加圧成形して厚さ $300\mu\text{m}$ の電極層シートおよび電極層の厚み $300\mu\text{m}$ の電極を形成した。得られた電極を用いて、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

(比較例 4)

カルボキシ変性スチレン・ブタジエン共重合体粒子の水分散体に代えて、粒子径 20 μm のポリエチレン粉末 8 部を用いた他は、実施例 1 と同様にして電極層、電極および電気二重層キャパシタを作成した。

5

<電極層、電極および電気二重層キャパシタの評価>

上記実施例 1～4 および比較例 1～4 で得られた電極層、電極および電気二重層キャパシタを、下記項目により評価した。結果を表 1 に示す。

(電極層の引張り強度)

- 10 J I S K 6 2 5 1 に準じて測定した。シート状に成形した電極層を 250℃で 1 時間乾燥した後、1 号形のダンベル状試験片の形状に打ち抜き、雰囲気温度 25℃にて引張速度 20 mm/分 で引張試験を行い、最大荷重を測定した。この測定を 3 回繰り返して、最大荷重の平均値をシートの断面積で除した値をこの電極層の引張り強度とした。なお、ロール圧延した方向のシートの引張強さを測定するため、ダンベル状試験片はその長さ方向がロール圧延した押出し方向となるように打ち抜いた。電極層の引張り強度が大きいほど、亀裂、破壊が生じにくく、形状保持性に優れる。
- 15

(評価基準)

- ◎：比較例 1 よりも 20%以上良い結果が得られた。
○：比較例 1 よりも良好な結果が得られた。
20 △：比較例 1 と同等の結果が得られた。
×：比較例 1 よりも劣る結果となった。

(電極の曲げ強度)

- 得られた電気二重層キャパシタ用電極を、長さ 100 mm、幅 50 mm の長方形に 2 枚切り出して試験片とし、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 に記載の方法に準じて測定した。試験装置はタイプ 1 の装置を用い、折り曲げ部分の円筒状マンドレルの直径は、25 mm と 32 mm の 2 つを使用した。試験片を試験装置に取り付け、ちょうつがい
- 25
- を水平の状態から 180° 折り曲げた後、ルーペで電極のクラックを観察し、以下の基準で評価した。

25 mm、32 mm 共にクラックが見られない：◎

2.5 mmにはクラックが見られるが、3.2 mmにはクラックは見られない：○

2.5 mm、3.2 mm共にクラックが見られる：△

マンドレル部分で破断してしまう：×

(静電容量、内部抵抗)

- 5 2.5℃において、10 mA/cm²の定電流で0 Vから2.7 Vまで10分間充電を行い、その後0 Vまで、1 mA/cm²の一定電流で放電を行った。得られた充放電曲線より静電容量を求め、電極の質量から集電体の質量を引いて得られる電極層の質量で除して、電極層の単位質量あたりの静電容量を求めた。また、内部抵抗は、充放電曲線より社団法人電子情報技術産業協会が定める規格RC-2377の計算方法に従って算出した。
- 10

表 1

	電極層強度	曲げ強度	静電容量 (F/g)	内部抵抗 (ΩF)
実施例 1	○	○	53.3	5.6
実施例 2	◎	◎	55.3	5.6
実施例 3	○	◎	55.7	5.5
実施例 4	○	◎	58.9	4.8
比較例 1	△	○	48.1	6.3
比較例 2	○	○	48.3	6.2
比較例 3	○	△	38.6	6.4
比較例 4	×	×	35.4	7.7

- 表 1 より、本発明（実施例 1～4）によれば、電極層強度に優れ、かつ容量が大きく内部抵抗が少ない電気二重層キャパシタが得られることが分かる。比較例 1～4 は、特に容量、内部抵抗について、実施例に比べて劣っていた。
- 15

以上、現時点において、もつとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨

あるいは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う電気二重層キャパシタ用電極やその製造方法、および電気二重層キャパシタもまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

5 産業上の利用可能性

以上に説明したように、本発明によれば、容量が大きい電気二重層キャパシタを与える電極を、簡略化された工程で生産性よく製造する方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 粒子状エラストマーと、炭素質材料とを粉体状で混合して粉末状混合物を得る工程と、得られた粉末状混合物を乾式成形することにより電極層を形成する工程とを有する電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。
2. 前記粒子状エラストマーが、架橋構造を有するものである、請求項 1 に記載の製造方法。
3. 前記炭素質材料が、活物質として活性炭を含む、請求項 1 に記載の製造方法。
4. 前記炭素質材料が、さらに導電性付与剤を含む、請求項 3 に記載の製造方法。
5. 前記導電性付与剤をメカノケミカル処理により前記活物質表面に付着させる工程を含む、請求項 4 に記載の製造方法。
6. 前記粉末状混合物が、流動層造粒法または流動層多機能型造粒法により得られるものである、請求項 1 に記載の製造方法。
7. 前記粉末状混合物の粒子径が、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の製造方法。
8. 前記乾式成形が、加圧成形である、請求項 1 に記載の製造方法。
9. 前記加圧成形が、集電体を設置した成形型内で行われる、請求項 8 に記載の製造方法。
10. 前記粉末状混合物 100 質量部当たり、前記粒子状エラストマーを $0.1 \sim 50$ 質量部、前記炭素質材料を $50 \sim 99.9$ 質量部含む、請求項 1 に記載の製造方法。
11. 請求項 1 に記載の製造方法により得られる電気二重層キャパシタ用電極。
12. 請求項 11 に記載の電極を有する電気二重層キャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/058

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01G9/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-016506 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 January, 1987 (24.01.87), Claims; page 2, lower left column, line 13 to page 3, right column, line 13; Fig. 1 (Family: none)	1-12
Y	JP 63-151010 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 23 June, 1988 (23.06.88), Page 4, upper left column, line 15 to lower right column, line 10 (Family: none)	4-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 August, 2004 (24.08.04)

Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009578

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 04-294515 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 October, 1992 (19.10.92), Par. No. [0026]; Fig. 1 (Family: none)	4-5
Y	JP 06-196364 A (FDK Corp.), 15 July, 1994 (15.07.94), Claims; Par. Nos. [0011] to [0013]; Figs. 1, 2 (Family: none)	9
Y	JP 09-306798 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Claims; figs 1 to 4 (Family: none)	9
A	JP 63-104316 A (Seiko Electronic Components Ltd.), 09 May, 1988 (09.05.88), Claims; page 3, lower right column, lines 7 to 18 (Family: none)	1-12
A	JP 04-067610 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 03 March, 1992 (03.03.92), Claims; page 2, lower right column, line 6 to page 3, upper right column, line 13 (Family: none)	1-12
A	JP 11-288721 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims; Par. Nos. [0082] to [0087] (Family: none)	1-12
A	JP 04-039862 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 10 February, 1992 (10.02.92), Claims; page 4, lower left column, lines 2 to 7; page 5, lower right column, line 18 to page 7, lower left column, line 2 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 62-016506 A (株式会社村田製作所) 1987. 01. 24, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第13行-第3頁右下欄第13行, 第1図 (ファミリーなし)	1-12
Y	J P 63-151010 A (太陽誘電株式会社) 1988. 06. 23, 第4頁左上欄第15行-同頁右下欄第10行 (ファミリーなし)	4-5
Y	J P 04-294515 A (松下電器産業株式会社) 1992. 10. 19, 第[0026]段落, 第1図 (ファミリーなし)	4-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清

5R

9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 06-196364 A (富士電気化学株式会社) 1994. 07. 15, 特許請求の範囲, 第[0011]-[0013]段落, 第1, 2図 (ファミリーなし)	9
Y	J P 09-306798 A (関西熱化学株式会社) 1997. 11. 28, 特許請求の範囲, 第1-4図 (ファミリーなし)	9
A	J P 63-104316 A (セイコー電子部品株式会社) 1988. 05. 09, 特許請求の範囲, 第3頁右下欄第7-18行 (ファミリーなし)	1-12
A	J P 04-067610 A (松下電器産業株式会社) 1992. 03. 03, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第6行-第3頁右上欄第13行 (ファミリーなし)	1-12
A	J P 11-288721 A (積水化学工業株式会社) 1999. 10. 19, 特許請求の範囲, 第[0082]-[0087]段落 (ファミリーなし)	1-12
A	J P 04-039862 A (三菱油化株式会社) 1992. 02. 10, 特許請求の範囲, 第4頁左下欄第2-7行, 第5頁右下欄第18行-第7頁左 下欄第2行 (ファミリーなし)	1-12